

文章编号: 1000-6281(2018)05-0474-07

# 基于 STEM-EELS 方法在纳米尺度上测量表面声子强度

刘秉尧<sup>1,2</sup>, 李 宁<sup>1,2</sup>, 孙元伟<sup>1,3</sup>, 李跃辉<sup>1,3</sup>, 高 鹏<sup>1,3,4\*</sup>, 俞大鹏<sup>1,4,5</sup>

(1. 北京大学电子显微镜实验室, 北京 100871; 2. 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871;  
3. 北京大学物理学院量子材料研究中心, 北京 100871; 4. 量子物质科学协同创新中心, 北京 100871;  
5. 南方科技大学物理系, 广东 深圳 518055)

**摘 要** 单色仪和球差校正器的装备使得透射电子显微镜同时具备高空间和高能量分辨率。基于扫描透射电子显微镜-电子能量损失谱(STEM-EELS)方法可以实现纳米尺度上测量材料的声子结构, 这为研究表面和缺陷的声子行为及其与微观结构之间的关系提供了强有力的手段。本文测量了六方氮化硼(h-BN)纳米片体内、表面、表面附近真空中声子信号的强度, 利用多种拟合方法探究了其衰减行为并做出理论解释。对比了各种拟合方法的优缺点, 讨论了它们的适用范围, 提出了一套简单的经验公式来拟合真空中信号强度的衰减行为, 并与其他拟合方法对比。

**关键词** 单色仪; STEM-EELS; 六方氮化硼; 声子; 定量分析

中图分类号: TB383; TH838+.6; TG115.21+5.3 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1000-6281.2018.05.012

声子是对晶格振动的量子化描述, 是凝聚态物理中非常重要的概念。声子行为的探究对热导率<sup>[1]</sup>、热容量<sup>[2]</sup>和超导行为<sup>[3]</sup>等概念的微观理解能够起到重要作用。测量声子行为也是学者探究材料中化学成键、缺陷密度、应力状态和同位素等信息的重要手段。在晶体材料的表面、界面和缺陷处, 晶格的平移对称性破缺会引起局域声子行为的改变(比如声子软化<sup>[4]</sup>), 从而影响材料的热导、电导等物理性质。因此, 在纳米尺度上测量缺陷的声子行为能够揭示其中的结构物性关联。常用声子测量手段包括基于表面分析的高分辨电子能量损失谱(HREELS)<sup>[5]</sup>、非弹性中子散射<sup>[6]</sup>、红外光谱<sup>[7]</sup>、拉曼光谱<sup>[8]</sup>等。虽然这些方法具有较高的能量分辨率(优于1 meV), 但是, 它们的空间分辨率一般较差, 测量得到的结果往往是大范围内信号的平均, 而结构依赖的单个缺陷的声子信息往往淹没在其中。虽然近年来一些结合探针技术手段和光谱测量的方法, 比如针尖增强拉曼散射<sup>[9]</sup>(TERS)和扫描近场光学, 也能够实现具有较高空间分辨率的声子测量, 但这些光学手段缺少结构识别能力, 且一般测量的能量范围非常有限; 此外, 光学手段测

量的信号强度一般比较弱, 因此对于单个纳米材料很难得到较好的信噪比。扫描透射电子显微镜-电子能量损失谱(STEM-EELS)测量方法, 同时具有结构、元素识别等功能<sup>[10]</sup>, 以及亚埃级别的空间分辨率, 能够获得纳米结构物质的声子信号。但由于声子的能量较低, 一般在200 meV以内, 而传统的透射电镜-电子能量损失谱能量分辨率过低, 声子信号往往会隐藏在零损失峰中难以分离出来<sup>[11]</sup>, 这给利用透射电镜EELS方法研究声子行为带来了很大困难。

近年来, 随着冷场枪发射技术的成熟和单色仪<sup>[12-13]</sup>技术的发展, 透射电子显微镜(TEM)的能量分辨率逐渐提高, 已经能够实现亚10 meV。目前, 对于一些高能量的声子, 它们的信息已能够从透射电镜的EELS中提取出来, 这为纳米尺度上测量声子行为提供了一种有效的手段, 比如: 样品拐角、表面和体内区域声子的很多局域化特征可以被很好地表征<sup>[14-15]</sup>, 从而实现样品微观结构与声子行为的一一对应。同时, 利用声子信号能量移动与强度变化对样品中化学键或缺陷的精确识别也有望实现<sup>[16-18]</sup>。

收稿日期: 2018-06-25; 修订日期: 2018-08-07

基金项目: 国家自然科学基金重点研发项目(Nos. 2016YFA0300804, 2016YFA0300903); 国家自然科学基金资助项目(Nos. 51502007, 51672007)。

作者简介: 刘秉尧(1995-), 男(汉族), 河南人, 学士, E-mail: byliu61@pku.edu.cn

\* 通讯作者: 高鹏(1988-), 男(汉族), 湖南人, 研究员, E-mail: p-gao@pku.edu.cn

由于电子束与离子间的长程库仑相互作用,对于某些声子模式,在距离样品表面较远距离的真空中(可达数百纳米以上)仍可检测到信号<sup>[19-20]</sup>。利用声子的这种非局域性,可以将电子束聚焦在样品外的真空中来实现对样品声子信号的无损测量,这种方法被称为 Aloof mode。其信号强度随真空中信号检测点与样品的距离增加而减弱直至消失。对声子信号非局域性分布的研究,可为衡量 Aloof mode 测量模式对样品的损伤提供帮助<sup>[21]</sup>。

北京大学电子显微镜实验室于 2015 年购置一台 Nion U-HERMES200 型扫描透射电子显微镜(如图 1a 所示) 配备有冷场枪、球差校正器和单色仪。在不同的加速电压下可以实现 60 pm 的空间分辨和 <6 meV 的 EELS 能量分辨(如图 1b 所示)。本文中利用该电镜对六方氮化硼(h-BN) 纳米片声子信号的非局域性展开研究,利用多种方法对声子在真空中的信号衰减行为做拟合分析,并提出一种简单高效的经验拟合方法,讨论了各种拟合方法的优缺点。

## 1 实验方法与结果

六方氮化硼纳米片由化学气相沉积法合成得到,在乙醇中超声分散后转移到透射电镜微栅上。制得的 h-BN 样品典型尺寸厚约 10~30 nm,大小 50~400 nm 不等。由 TEM 微栅上的多孔碳膜支撑,达到独立悬空的效果。透射电镜的电子束在穿过悬空 h-BN 纳米片时,得到的信号完全来自样品,因此测量结果不会受到衬底干扰。

实验中,作者可同时扫描采集得到样品中每个像素点上的 EELS 和高角环形暗场(HAADF) 图像,从而得到实空间的 EELS 分布。HAADF 图像衬度为原子序数衬度,对结构成分均匀的材料,其衬度能够反映相对厚度信息,即越亮的地方表示样品越厚。通过对低能(1 eV 范围以内) EELS 的分析,可得到声子信号与样品形貌关系的信息。本文研究了表面缺陷处的声子强度衰减行为。

作者选取了边缘非常整齐的区域进行扫描采集数据。图 2a 是扫描样品区域的 HAADF 图片,右边黑色区域为真空区域,左边为样品。为了得到更高的信噪比,在处理 EELS 数据时,首先沿平行于样品边缘的方向将每一列像素点对应的 EELS 信号取平均,这样就得到了沿垂直于样品边缘方向变化的 EELS 谱图,扣除其中的背底信号

后,可以绘制出图 2b 所示的信号谱线变化图:从上到下分别对应 a 中每一列上像素点对应的 EELS 谱图求平均后得到的信号。如图中蓝色箭头所示:b 图从上到下对应 a 图从左到右,其中红色谱线对应真空与样品边界处的信号。可看到 h-BN 的声子能量大约在 190 meV,对应于 h-BN 的横光学支(TO) 模式。从样品表面到真空深处,声子信号逐渐减弱。为了更加明显地表现这些行为,绘制了图 2c 图像。从图 2c 可看出,从样品体内到表面再到真空,信号峰逐渐减弱,但最终仍未消失,表现出很强的非局域性。

## 2 非局域性信号衰减的拟合

作者分析了 h-BN 的 190 meV 的 TO 模式在真空中的衰减行为。Howie 基于经典电介质理论指出<sup>[22-23]</sup>,当电子聚焦于真空中时,可探测到的声子信号强度可由公式(1) 表达:

$$\frac{dP}{dE} = \frac{t}{a_0} \frac{1}{\pi T} \text{Im} \left\{ -2 \frac{1}{\varepsilon(E) + 1} \right\} K_0 \left( \frac{4\pi b E}{\gamma v h} \right), \quad (1)$$

式中  $t$  为样品厚度; $T$  为入射电子动能; $\varepsilon(E)$  为相对介电常数,与声子能量相关; $b$  为碰撞参量,即真空中测量点距离样品边缘的距离; $v$  为入射电子速度; $\gamma$  为相对论因子; $K_0$  为零阶第二类修正 Bessel 函数; $h$  为普朗克常数; $a_0$  为玻尔半径。对于无机样品中氢氧键<sup>[24]</sup> 以及有机样品中多种化学键<sup>[25]</sup>,有工作报道,在样品表面附近的真空中,零阶第二类修正 Bessel 函数的计算结果能够大致与实验测量得到的声子信号衰减趋势相吻合。

另外,在测量 SiO<sub>2</sub> 样品的声子时,距离样品边缘 100 nm 以外的真空中,信号强度以指数规律衰减<sup>[26]</sup>。

而 Howie<sup>[22]</sup> 与 Egerton<sup>[21-23]</sup> 的理论工作指出,当碰撞参量趋于 0 时  $K_0$  函数与  $\ln$  对数函数有相同的变化趋势,因此在距离样品表面极近的距离内,用对数函数模拟能够取得很好的效果。Zhou 等<sup>[27]</sup> 的测量结果能够印证该结论。

当 STEM 的电子枪加速电压固定(本次实验中为 60 kV)、研究的声子信号能量固定时(如上文所述,本实验中研究的是 h-BN 于 190 meV 左右的声子信号),上式可化为:

$$\frac{dP}{dE} = A \cdot t K_0(Bb), \quad (2)$$

式中  $A$ 、 $B$  为常数系数。

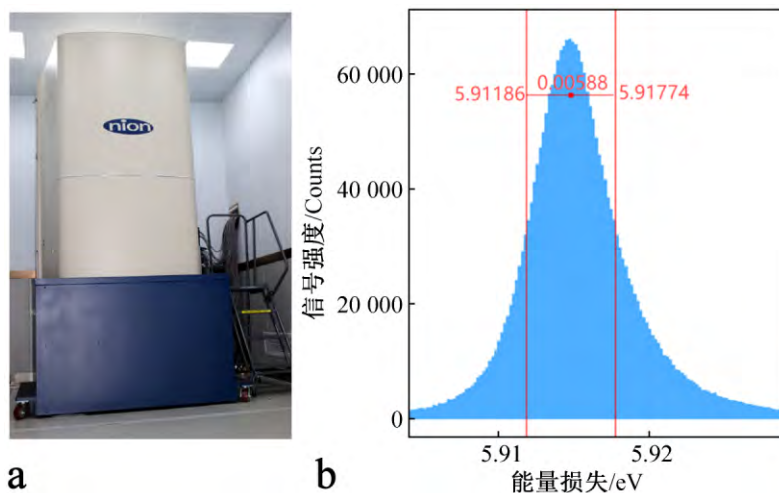


图 1 a. 北京大学电子显微镜实验室 Nion U-HERMES200 型透射电子显微镜; b. EELS 零损失峰, 红线框内是 EELS 中零损失峰的半高宽, 其宽度为 5.88 meV, 可用来衡量能量分辨率。

Fig. 1 a. Nion U-HERMES200 electron microscope with probe corrector, monochromator, and cold field gun in Electron Microscopy Laboratory of Peking University; b. Zero loss peak (ZLP). The energy resolution is  $\sim 5.9$  meV.

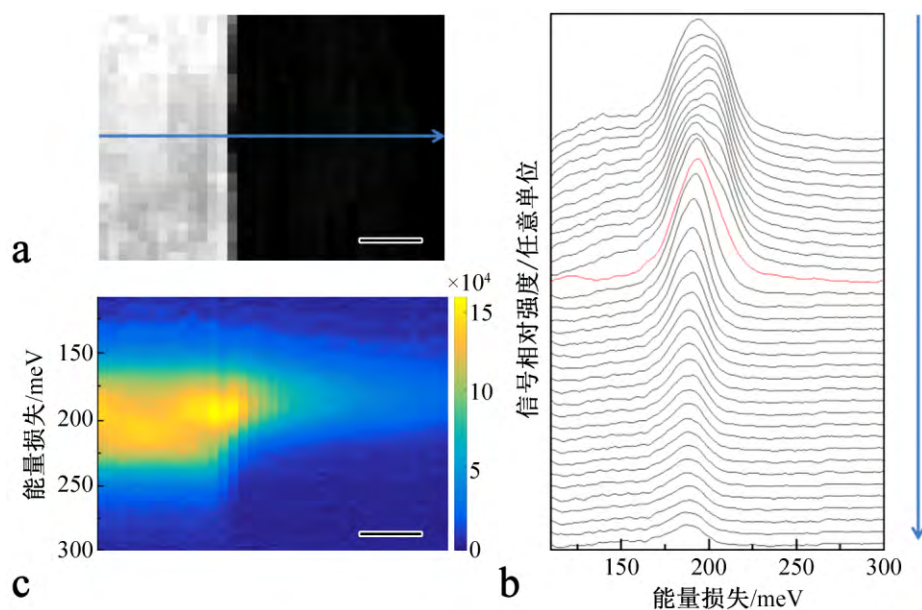


图 2 a. 扫描样品区域的高角环形暗场像照片, 左侧为样品, 右侧为真空。b. a 图扫描区域对应的平行于样品表面方向平均得到的电子能量损失谱, 每条谱线对应 a 图中一个横坐标上所有点的平均能谱, 方向由蓝色箭头标示, 与 a 中蓝箭头方向一致。红色谱线为真空与样品的交界处对应谱线。c. 根据 b 图绘制得到的 X 方向上的能量分布图, 纵坐标为能量值, 横坐标为空间中垂直于样品表面方向长度, 与 a 图的横坐标一致, 颜色亮度表示信号强度。Bar = 50 nm

Fig. 2 a. HAADF image. The sample is on the left side. The vacuum is on the right side; b. EELS from the BN to the surface. Each spectrum is an average along the surface. The blue arrow indicates the direction, corresponding to the blue arrow in the HAADF image. The red line is the spectrum of the surface; c. The spectra are plot as 2D mapping, where the brightness of the color indicates the intensity of the signal.

但是, 由于  $K_0$  的表达式不利于对声子信号强度的快速计算拟合, 作者尝试用一种基于经验的更为简单的方法来计算衰减行为。以 60 kV 加速电压下的 190 meV 声子信号强度衰减趋势为例。作者基

于实验数据, 提出一种简单高效的半定量拟合方法, 可以分析声子信号强度从样品表面到真空中的衰减趋势。

由于声子信号大小与样品厚度以及样品与测

量点之间的距离有关,而实际实验中用到的样品表面往往并不平整,厚度变化很大,所以作者采用将样品微分的方式来尽可能减小样品表面由于不平整对拟合结果产生的影响。如图 3a,是计算声子信号强度的思路示意图,左边灰色框代表样品区域,作者将其按照扫描过程中自然分成的像素点微分,每个像素点对应一个样品单元,每个样品单元厚度不同,这里直接取每个像素点在 HAADF 图像中的衬度作为其厚度的相对大小。实验发现,每个样品单元(如蓝色小方框标注)都对真空中的测量点(如红色小方框标注)处测量到的信号大小有贡献,其贡献值正比于样品单元厚度与和样品单元与真空测量点间距离的 $-1.4$ 次方,如公式(3)所述:

$$I_{\text{红}}(x_{\text{蓝}}, y_{\text{蓝}}) = \frac{T_{\text{蓝}}}{(\sqrt{(x_{\text{蓝}} - x_{\text{红}})^2 + (y_{\text{蓝}} - y_{\text{红}})^2})^{1.4}}, \quad (3)$$

其中, $x, y$ 均对应 HAADF 图像中像素点的像素坐标。

这里, $-1.4$ 次方的引入是由于公式(2)中, $K_0$ 的自变量 $Bb$ 在加速电压为 $60 \text{ kV}$ 、信号能量为 $190 \text{ meV}$ 、碰撞参数 $b$ 在百纳米的量级时,零阶第二类修正 Bessel 函数与 $-1.4$ 次方幂函数有相似的变化趋势。用公式(3)计算得到任意一个样品单元对真空中某一测量点贡献的信号大小后,将 HAADF 图像中所有厚度不为 $0$ 的样品单元对真空中测量点的信号贡献相加,即可算出真空测量点处测量得到的信号相对大小。这一过程可用公式(4)描述:

$$I_{\text{红}} = P \sum_S \frac{T_S}{(\sqrt{(x_S - x_{\text{红}})^2 + (y_S - y_{\text{红}})^2})^{1.4}}. \quad (4)$$

式中, $S$ 代表所有蓝色方框内的样品单元, $P$ 为常数系数,上述方法中的样品相对厚度和样品单元与测量点间相对距离对结果的影响均可由该系数消除。

对真空中每一个像素点都进行上述运算,可得到真空中每个像素点上声子信号的相对大小。进一步,将真空中任一点的实验测量所得信号强度除以该点计算得到的声子信号相对强度,能够得到常数 $P$ ,该值对同一组数据均适用,将所有计算得到的相对信号强度乘以该 $P$ 值,即可得到最终的真空声子信号强度拟合结果。

图 3(b, c)为选取的两组典型实验结果与其对应的拟合结果。图中黑点为实验数据点,红线为拟合数据曲线。在图左侧没有拟合数据覆盖,这是因为计算方法仅对真空中测量的声子信号有效,而对

样品体内厚度不为 $0$ 区域的声子信号大小不适用,故仅对真空中的信号强度做了拟合,左侧有样品的区域没有拟合信号强度。可以发现,在信噪比较好的情况下,计算得到的声子信号强度衰减曲线能够与实验数据较好对应。

如图 3c 所示,实验数据信噪比略低,数据点有微小的起伏,但拟合曲线依旧能够很好地经过实验数据点附近,且一直到距离样品表面近 $300 \text{ nm}$ 的距离,拟合声子信号强度都能够与实验数据很好地对应。进一步地,利用第一组信噪比较好的实验结果,将本文中提到的计算结果与公式(1) Bessel 函数计算结果、指数函数、对数函数拟合结果进行了对比,得到了如图 4 所示的结果(这里仅绘制了真空部分对应的信号曲线)。其中,不同拟合或计算方法得到的曲线用不同颜色绘制,黑点为实验数据点,可以发现,本文提到的计算方法(红线)与对数函数拟合方法(蓝线)更接近实验数据点,而 Bessel 函数计算结果(绿线)与指数函数拟合方法(粉线)与实验结果相差较大。

为进一步比较计算结果与实验结果的接近程度,作者计算了 4 种计算结果的 R-square 值,如表 1 所示。

表 1 R-square 数表

Table 1 R-square values for different fitting methods

计算方法	像素点厚度 距离拟合	对数 拟合	指数 拟合	Bessel 拟合
R-square 值	0.999126	0.993472	0.966671	0.977386

不难发现,相比于另外 3 种计算方法,本文提及的根据每个像素点的厚度、与真空测量点间距离的计算方法算得的结果与实验结果最为接近。

### 3 讨论

$60 \text{ kV}$ 的加速电压已经是目前本实验室 Nion 扫描透射电子显微镜的最低工作电压,较低的加速电压比如 $30 \text{ kV}$ 能够实现更高能量分辨率,但同时会牺牲一定空间分辨率。且由于低电压下的电子的穿透能力下降,不利于研究较厚的样品。实际上,本文中主要研究了特定振动信号强度在样品附近真空中的衰减行为,而不太关注该振动信号能量的移动行为,对能量分辨率并没有很高的要求。因此, $60 \text{ kV}$ 的加速电压足以满足实验需求。

声子信号的非局域性表现为 STEM-EELS 方法在样品表面附近数百纳米范围内的真空中依旧能够测量得到声子信号。这是由于晶格中原子核与电子周期性的偶极振荡产生的库仑电场是长程的,

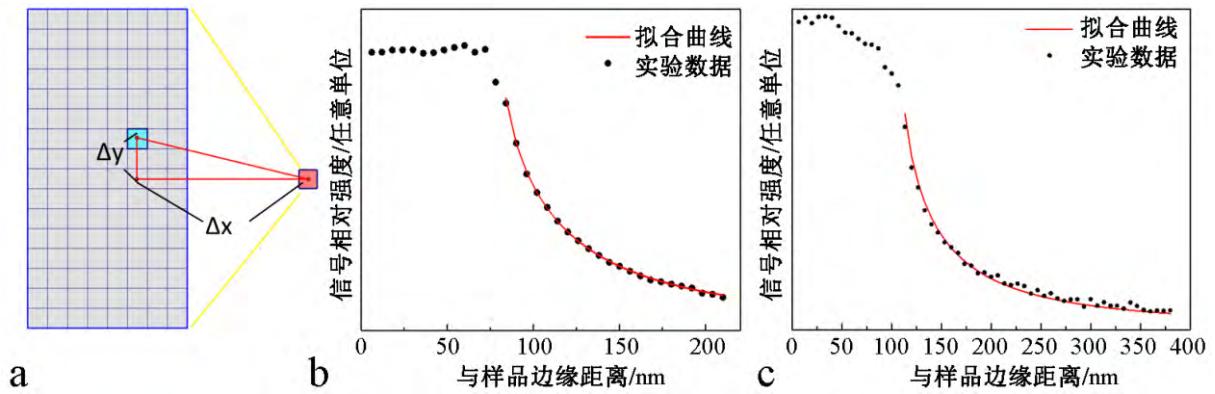


图 3 a. 样品中任一点对真空中某测量点测得的声音信号强度的贡献 红框为真空中某测量点, 蓝色小框为样品中任一点, 该点衬度对应厚度为  $T$  蓝 其数值近似取为该点处 HAADF 图像衬度 蓝点与红点间距离  $r$  可用  $X$ 、 $Y$  方向上的像素距离差计算得到, 利用公式 (4) 将灰色大框内所有小方框对真空中测量点的信号贡献加和即可得到该点信号强度; b, c. 两组实验数据拟合结果, 图中 红线为信号相对强度在空间中分布拟合曲线, 黑点为实验数据点。红线没有拟合到的区域为厚度不为 0 的样品区域。

Fig. 3 a. Schematic showing the measurement of phonon intensity. The red box indicates the measured position. The small blue box indicates a single point in the sample. The relative distance between the red box and blue box can be directly extracted from the STEM images. From the equation (4), the intensity measured in vacuum is contributed by the boxes in the sample; b, c. Plots of experimental data (black dots) and the fitted curves (red lines).

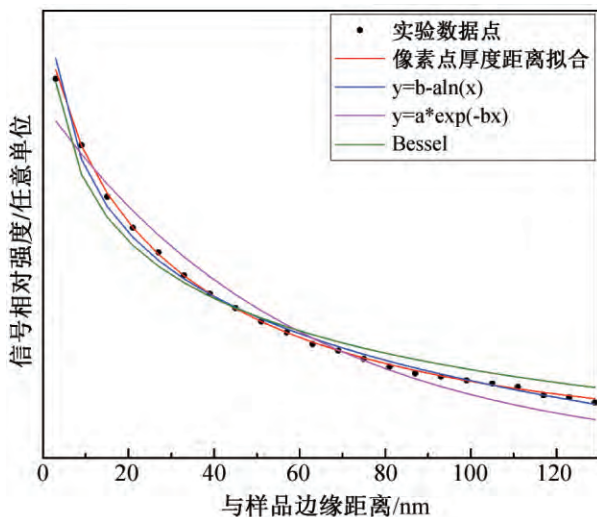


图 4 多种拟合方式比较图。

Fig. 4 The intensity of surface phonon of BN and fitted curves are plotted as a function of distance.

使得当电子束聚焦在样品表面附近的真空中时, 电子依旧能够感受到晶格振动产生的电场, 并会以一定几率与样品发生非弹性散射, 损失样品中晶格振动对应的声子能量, 并在 EELS 谱中体现出来。

在模拟中, 真空中某点的信号强度与测量点和样品点间的距离以及样品点厚度有关, 作者可对此做出如下解释:

库仑场的场强会随场点与源点间的距离增加而减小, 故 EELS 中, 声子信号峰在测量点逐渐远离

样品表面时逐渐变弱。但值得注意的是, 虽然库仑场的强度随场点与源点间距离的平方成反比, 而在拟合工作中, 根据大量事实发现, 信号强度和样品单元与测量点间的距离 1.4 次方成反比, 能更好地描述实验结果, 其物理机制有待理论工作的进一步解答。

h-BN 为层状材料, 样品厚度与样品层数成正比。样品厚度增加时, 使电子与样品发生非弹性散射的几率增加, 即声子谱强度增加。作者可基于 Log-Ratio 方法<sup>[11]</sup>对 EELS 等离子体信号(通常取 0 ~ 100 eV, 针对较重元素样品, 所需测量的能量范围还需更大)进行处理, 能更为准确地确定样品的厚度, 进而更精确地计算得到不同厚度样品的声子信号在真空中的衰减趋势。在采集得到同批次样品等离子体 EELS 信号后, 用该方法可计算得到 h-BN 纳米片厚度约为 15 nm。

本文中提到了 4 种信号强度的计算、拟合方法, 其中零阶第二类修正 Bessel 函数是由经典电介质理论严格推导得到, 其余的指数函数、对数函数及本文提到的像素点微分的计算方法均为基于实验得到的针对样品表面附近声子信号的强度拟合。由于  $K_0$  在自变量趋于 0 时, 与对数函数有相同的形式, 而声子信号至多存在于样品表面附近极短的距离内(数百纳米), 故对于绝大多数声子信号, 对数函数拟合都能取得不错的效果。指数函数能够较



好地拟合碰撞参量  $b > 100$  nm 情况的声子信号衰减,而在距离样品表面数十纳米的范围内,指数函数拟合与实验结果会存在一定差距,但应用这种方法,可以方便地规定出声子信号的衰减距离,比如,声子信号衰减至样品表面处强度的  $1/e$  的距离即为衰减距离,类似的规定可以方便后续工作的展开。而本文提到的基于像素点微分的计算方法,可以为形状不规则或厚度不均匀的样品表面附近声子信号分布的计算提供一种很好的思路,且在 60 kV 加速电压和声子能量为 190 meV 的条件下,计算结果与实验测得的结果非常接近。至于加速电压及声子能量与本文中提到的数值相差过大导致拟合效果较差的情况,基于实验结果适当修正样品内像素点与真空测量点间距离对声子信号强度影响的关系式就能得到更好的拟合效果。

另外,除了声子强度的空间变化,实际上信号峰对应的能量大小也有一些变化,需要进一步的分析。

## 4 结论

在本研究工作中,作者用 Nion U-HERMES200 型扫描透射电子显微镜对 h-BN 纳米片的声子行为进行了表征。

测量得到了在具有规则边缘形状的 h-BN 纳米片中,声子信号从体内到表面再到真空中的变化情况:从样品表面到真空中信号强度逐渐降低。利用多种数学方法展示了这种变化情况。

另外,作者提出了一种操作简单、拟合效果好的真空声子信号像素点微分计算方法。在该方法中,根据 HAADF 图像,将样品微分成许多样品单元,并逐个考虑具有不同厚度的样品单元对真空测量点处测得信号强度的贡献。这样可以在固定入射电子能量和声子能量大小的情况下,计算厚度不均匀的样品附近,声子信号从表面到真空的衰减情况,计算结果与实验结果能够非常好地对应。

### 参考文献:

[1] XU X F, PEREIRA L F, WANG Y, et al. Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3689.

[2] MOUNET N, MARZARI N. First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives [J]. *Physical Review B*, 2005, 71 (20): 205214.

[3] NIESTEMSKI F C, KUNWARS, ZHOU S, et al. A distinct bosonic mode in an electron-doped high-temperature superconductor [J]. *Nature*, 2007, 450(7172): 1058–1061.

[4] HONG H, XU R Q, AHMET A, et al. Central peak and narrow component in X-ray scattering measurements near the displacive phase transition in SrTiO<sub>3</sub> [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(10): 104121.

[5] JIA X, ZHANG S Y, RAMAN S, et al. Anomalous acoustic plasmon mode from topologically protected states [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119 (13): 136805.

[6] YILDIRIM T, GÜLSEREN O, LYNN J W, et al. Giant anharmonicity and nonlinear electron-phonon coupling in MgB<sub>2</sub>: a combined first-principles calculation and neutron scattering study [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(3): 037001.

[7] BARCELOS I D, CADORE A R, LEONARDO C C, et al. Graphene/h-BN plasmon-phonon coupling and plasmon delocalization observed by infrared nano-spectroscopy [J]. *Nanoscale*, 2015, 27: 11620–11625.

[8] BOHNEN K P, HEID R, RENKER B. Phonon dispersion and electron-phonon coupling in MgB<sub>2</sub> and AlB<sub>2</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(25): 5771–5774.

[9] ZHONG J H, JIN X, MENG L Y, et al. Probing the electronic and catalytic properties of a bimetallic surface with 3 nm resolution [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12: 132–136.

[10] WANG Z C, SAITO M, MCKENNA K P, et al. Atom-resolved imaging of ordered defect superstructures at individual grain boundaries. [J]. *Nature*, 2011, 479: 380–383.

[11] EGERTON R F. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope* [M]. New York: Springer Science Business Media, 2011.

[12] 汤栋, FREITAG B. 透射电子显微镜分辨率的改进 [J]. *电子显微学报*, 2004, 23(4): 293–297.

[13] 周瑜升, 王荣明, 商广义, 等. 透射电子显微镜单色器的发展及应用 [J]. *电子显微学报*, 2009, 28(1): 82–92.

[14] LAGOS M J, TRÜGLER A, HOHENESTER U, et al. Mapping vibrational surface and bulk modes in a single nanocube [J]. *Nature*, 2017, 543: 529–532.

[15] GOVYADINOV A A, KONEČNÁ A, CHUVILIN A, et al. Probing low-energy hyperbolic polaritons in van der Waals crystals with an electron microscope [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 95.

[16] LUGG N R, FORBES D, FINDLAY S D, et al. Atomic

- resolution imaging using electron energy-loss phonon spectroscopy [J]. *Physical Review B*, 2015, 91 (14): 144108.
- [17] DWYER C, AOKI T, REZ P, et al. Electron-beam mapping of vibrational modes with nanometer spatial resolution [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117 (25): 256101.
- [18] DWYER C. Prospects of spatial resolution in vibrational electron energy loss spectroscopy: Implications of dipolar scattering [J]. *Physical Review B*, 2017, 96 (22): 224102.
- [19] RADTKE G, TAVERNA D, LAZZERI M, et al. First-principles vibrational electron energy loss spectroscopy of  $\beta$ -Guanine [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119 (2): 027402.
- [20] KONECNA A, NEUMAN T, AIZPURUA J, et al. Surface-enhanced molecular electron energy loss spectroscopy [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4775–4786.
- [21] EGERTON R F. Scattering delocalization and radiation damage in STEM-EELS [J]. *Ultramicroscopy*, 2017, 180: 115–124.
- [22] HOWIE A. Surface reactions and excitations [J]. *Ultramicroscopy*, 1983, 11: 141–148.
- [23] EGERTON R F. Vibrational-loss EELS and the avoidance of radiation damage [J]. *Ultramicroscopy*, 2015, 159: 95–100.
- [24] PETER A C, TOSHIHIRO A, LIU Q L. Detection of water and its derivatives on individual nanoparticles using vibrational electron energy-loss spectroscopy [J]. *Ultramicroscopy*, 2016, 169: 30–36.
- [25] PETER R, TOSHIHIRO A, KATIA M, et al. Damage-free vibrational spectroscopy of biological materials in the electron microscope [J]. *Nature Communications* 2016, 7: 10945.
- [26] KRIVANEK O L, LOVEJOY T C, DELLBY N, et al. Vibrational spectroscopy in the electron microscope [J]. *Nature*, 2014, 514: 209–212.
- [27] ZHOU W, PENNYCOOK S J, IDROBO J C. Localization of inelastic electron scattering in the low-loss energy regime [J]. *Ultramicroscopy*, 2012, 119(2): 51–56.

## Nanoscale measurement of surface phonon via STEM-EELS

LIU Bing-yao<sup>1,2</sup>, LI Ning<sup>1,2</sup>, SUN Yuan-wei<sup>1,3</sup>, LI Yue-hui<sup>1,3</sup>, GAO Peng<sup>1,3,4\*</sup>, YU Da-peng<sup>1,4,5</sup>

(1. Electron Microscopy Laboratory, School of Physics, Peking University, Beijing 100871; 2. Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871; 3. International Center for Quantum Materials, Peking University, Beijing 100871; 4. Collaborative Innovation Centre of Quantum Matter, Beijing 100871; 5. Department of Physics, South University of Science and Technology of China, Shenzhen Guangdong 518055, China)

**Abstract** The recent advancement of monochromator and spherical aberration corrector in scanning transmission electron microscope (STEM) enables sub-10 meV in energy resolution and sub-0.1 nm in spatial resolution. The electron energy loss spectroscopy (EELS) method therefore allows us to measure phonon structure at nanoscale or even atomic scale, providing an unprecedented opportunity to study the localized vibration properties. In this paper, the phonon of the hexagonal-boron nitride (h-BN) nanosheet is measured and various fitting methods are used to quantitatively study the intensity distribution behavior of the aloof mode. Based on the comparison, a simple empirical formula is proposed to fit the decaying of phonon intensity in vacuum and the underlying mechanism is discussed.

**Keywords** monochromator; STEM-EELS; BN; phonon; quantitative analysis

\* Corresponding author